

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-166256

(43)Date of publication of application : 18.07.1991

(51)Int.Cl.

C08L 71/12

B32B 15/08

H01B 3/34

H05K 3/46

(21)Application number : 01-305185

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD

(22)Date of filing : 25.11.1989

(72)Inventor : MISAWA HIDETO  
KOSEKI TAKAYOSHI

## (54) RESIN COMPOSITION AND LAMINATED BOARD THEREOF

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a flame retardant polyphenylene oxide-based resin composition, excellent in flame retardant, heat resistance and electrical characteristics and useful as laminated boards by blending a polyphenylene oxide with a solid flame retardant treated with a coupling surface treating agent.

**CONSTITUTION:** A flame retardant resin composition obtained by blending (A) a polyphenylene oxide with (B) a crosslinkable monomer and/or polymer [preferably triallyl (iso)cyanurate or a polymer thereof, etc.], (C) a solid flame retardant (preferably brominated diphenyl ether-based, brominated polycarbonate-based flame retardant, etc.) and a coupling surface treating agent (preferably a silane coupling agent having organic functional group, alkyl group or hydrolyzable groups), as necessary, (D) a flame retardant assistant (e.g. antimony oxide) and (E) a reaction initiator and containing the solid flame retardant treated with the coupling surface treating agent and useful as laminated boards.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-166256

⑪ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 08 L 71/12  
B 32 B 15/08  
H 01 B 3/34  
H 05 K 3/46

識別記号

LQM

Q

T

庁内整理番号

6917-4J  
7148-4F  
9059-5G  
7039-5E

⑬ 公開 平成3年(1991)7月18日

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全10頁)

⑭ 発明の名称 樹脂組成物とその積層板

⑮ 特 願 平1-305185

⑯ 出 願 平1(1989)11月25日

⑰ 発 明 者 三 澤 英 人 大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工株式会社内  
⑱ 発 明 者 小 関 高 好 大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工株式会社内  
⑲ 出 願 人 松下電工株式会社 大阪府門真市大字門真1048番地  
⑳ 代 理 人 弁理士 西澤 利夫

## 明 細 書

### 1. 発明の名称

樹脂組成物とその積層板

### 2. 特許請求の範囲

(1) ポリフェニレンオキサイド系樹脂組成物において、カップリング表面処理剤によって処理した固形燧燃剤を配合してなることを特徴とする燧燃化ポリフェニレンオキサイド系樹脂組成物。

(2) ポリフェニレンオキサイド系樹脂組成物において、固形燧燃剤とともにカップリング表面処理剤を混入し、固形燧燃剤を表面処理して配合してなる請求項(1)記載の燧燃化ポリフェニレンオキサイド系樹脂組成物。

(3) カップリング表面処理剤が有機官能基、アルキル基、または加水分解基を有するシランカップリング剤である請求項(1)記載の燧燃化ポリフェニレンオキサイド系樹脂組成物。

(4) ポリフェニレンオキサイド、架橋性のポリマーおよび/またはモノマー、カップリング表

面処理剤によって処理した固形燧燃剤、またその燧燃剤と燧燃助剤、さらに必要に応じて反応開始剤を配合してなる請求項(1)記載の燧燃化ポリフェニレンオキサイド系樹脂組成物。

(5) 燧燃剤が固形の臭素化ジフェニルエーテル系、臭素化ポリカーボネート系、および/または臭素化ビスフェノール系である請求項(1)記載の燧燃化ポリフェニレンオキサイド系樹脂組成物。

(6) 燧燃剤または燧燃助剤が酸化アンチモンである請求項(1)記載の燧燃化ポリフェニレンオキサイド系樹脂組成物。

(7) 請求項(1)記載の燧燃化ポリフェニレンオキサイド系樹脂組成物からシートおよび/またはアブリレグを形成し、これを金属箔と積層一体化してなることを特徴とする燧燃化ポリフェニレンオキサイド系積層板。

### 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、燧燃化ポリフェニレンオキサイド

(2)

系樹脂組成物とそれを用いた積層板に関するものである。

さらに詳しくは、この発明は、電気機器、電子機器等に用いられる配線板として有用な、難燃性とともに耐熱性および電気絶縁性にも優れた難燃化ポリフェニレンオキサイド系樹脂組成物とそれを用いた金属張積層板に関するものである。

(従来の技術)

精密機器、電子計算機、通信機等に用いられる配線板については、演算処理の高速化、高信頼化、回路の高密度化、小形化の要求が高まっており、これらの要求に対応するために配線板の多層化、高精度微細化が急速に進んでいる。

従来、このような配線板には、それを構成する樹脂として、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂や、低誘電率樹脂としてのフッ素樹脂あるいはポリブタジエン樹脂等が用いられてきており、またその特性の改善も精力的に進められてきている。

たとえば、配線の高密度化が進むに伴い、多層配線板に使用する樹脂としては、難燃性であるこ

とが必要不可欠の条件となってくる。しかし、従来の樹脂は一般に可燃型である。そこで、通常、配線板に使用する樹脂には、それを効率よく確実に難燃化するため、難燃剤を添加している。

しかしながら、樹脂自体を低誘電率のものとしても、難燃剤を添加することにより樹脂誘電率が大きくなり、計測機器やコンピュータ関連機器で要求される信号処理の高速化に対応させることができない。

このような問題を解決するものとして、低誘電率で高速信号処理を安定して行うことができるとともに、難燃性に優れ、配線の多層高密度化を図ることのできる新しい積層板用の樹脂組成物としてポリフェニレンオキサイド系の難燃化樹脂組成物が提供されてきている。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、このポリフェニレンオキサイド系樹脂組成物は、その樹脂特性が優れたものであり、プリント配線板用積層樹脂として期待されるものであるが、この難燃剤の添加は、難燃性を付

与するものの、耐熱性および電気絶縁性の向上を困難にするという欠点がある。

この欠点は、難燃性の高い難燃剤は固形のものが多く、この固形難燃剤は、ポリフェニレンオキサイド系樹脂との密着性があまり良好でないということに帰因している。

(課題を解決するための手段)

この発明は、上記の課題を解決するものとして、ポリフェニレンオキサイド系樹脂組成物において、カップリング表面処理剤によって処理した固形難燃剤を配合してなることを特徴とする難燃化ポリフェニレンオキサイド系樹脂組成物を提供する。

また、この発明は、その好ましい組成として、ポリフェニレンオキサイド、架橋性のポリマーお

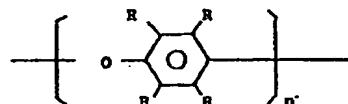
よび／またはモノマー、カップリング表面処理剤によって処理した固形の難燃剤または難燃剤と難燃助剤、さらに必要に応じて反応開始剤を含有することを特徴とする難燃化ポリフェニレンオキサイド系樹脂組成物を提供する。

さらにこの発明は、それを用いた積層板として、上記難燃化ポリフェニレンオキサイド系樹脂組成物からシートおよび／またはプリプレグを形成し、このシート／またはプリプレグを金属箔と積層一体化してなることを特徴とする難燃化ポリフェニレンオキサイド系樹脂積層板をも提供する。

この発明の難燃化ポリフェニレンオキサイド系樹脂組成物に用いるポリフェニレンオキサイドは、ガラス転移点が比較的高く低誘電率、低誘電損失の樹脂であり、さらに安価であることから近年注目されているものである。ただ、これまではその難燃性を改善することができなかったため、高密度の配線板用の樹脂として実用に供するには至っていなかった。

しかしながら、この発明の発明者らは、ポリフ

(3)



式(1)

エニレンオキサイド系樹脂組成物に難燃剤または、難燃剤と難燃助剤を添加することにより、その低誘電性を維持させつつ難燃性を改善できることを見出した。またさらに、ポリフェニレンオキサイド系樹脂組成物に難燃剤を含有させるに際して、架橋性ポリマーおよび／またはモノマーを含有させると、樹脂の耐熱性、耐薬品性、加工性、寸法安定性も優れたものとなることを見出だしてもいる。

以上のような知見を踏まえて、この発明の難燃化ポリフェニレンオキサイド系樹脂組成物においては、好適には、ポリフェニレンオキサイドに、架橋性ポリマーおよび／または架橋性モノマーと、カップリング表面処理剤によって処理した固形の難燃剤または難燃剤と難燃助剤とを含有させて使用する。

この発明で使用するポリフェニレンオキサイドは、たとえば、

つぎの一般式(1)

チレンジアミン、ブチルジメチルアミンおよび臭化水素を含む。また、メタノールは、これを基準にして2～15重量%の水を反応混合系に加え、メタノールと水の合計が5～25重量%の重合溶媒となるようにして用いる。

架橋性ポリマーとしては、たとえば、1, 2-ポリブタジエン、1, 4-ポリブタジエン、スチレンブタジエンコポリマー、変性1, 2-ポリブタジエン(マレイン変性、アクリル変性、エポキシ変性)、ゴム類、ポリトリアリルイソシアヌレート、ポリトリアリルシアヌレートなどがあげられ、それぞれ、単独でまたは2種以上併せて用いることができる。これらのポリマーの状態は、エラストマーでもラバーでもよい。

ただし、この発明の積層板を後述するキャストリング法により成形したフィルムを用いて製造する場合には、そのフィルムの成膜性を良くするという点から、比較的高分子量のポリスチレンを用いることが好ましい。

なお、ポリトリアリルイソシアヌレートまたは

[Rは、水素または炭素数1～3の炭化水素基を表し、各Rは、同じであってもよく、異なってもよい。]

で表されるものであり、その一例としては、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンオキサイド)を挙げることができる。

その分子量は特に限定するものではないが、たとえば、重量平均分子量(Mw)が50,000、分子量分布Mw/Mn=4.2(Mnは数平均分子量)であることが好ましい。

このようなポリフェニレンオキサイドは、たとえば上記ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンオキサイド)については、2, 6-キシノールを触媒の存在下で、酸素を含む気体およびメタノールと酸化カップリング反応させることにより得ることができる。ここで、触媒としては、銅(I)化合物、N, N'-ジ-tert-ブチルエ

ポリアリルシアヌレートのポリマーは、溶液重合または塊状重合の方法によって合成することができる。

この場合の溶液重合は、塊状重合法に比べて反応が穏やかであり、分子量調整が容易なものである。トリアリルイソシアヌレートモノマーまたはトリアリルシアヌレートモノマーを溶媒に溶解し、ラジカル開始剤を混入して適当な分子量になるまで攪拌しながら反応させ、必要に応じて加熱する方法によって実施することができる。その際に、還流器を用いて、また酸素が存在しない雰囲気下で、反応させるのが好ましい。

反応雰囲気としては、たとえば窒素流通雰囲気とすることができる。また、溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、メタノール、エタノール、アセトン、メチルエチルケトン、ヘプタン、四塩化炭素、ジクロロメタン、トリクロロエチレンなどを用いることができる。

ラジカル開始剤としては、従来公知のものをはじめとして適宜なものを用いることができ、たと

えば、ベンゾイルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、1-ブチルパーオキシベンゾエート、ジクミルパーオキシドなどを例示することができる。

たとえば、トリアリルイソシアヌレートプレポリマーは次のようにして合成することができる。

(例 1)

トリアリルイソシアヌレートモノマー280 g にベンゾイルパーオキシド11 g、ベンゼン1087 gを加え、攪拌機、還流冷却器付反応器を用いて、窒素雰囲気下で沸騰させながら6時間反応させる。ベンゼンを減圧回収した後にメタノールを加え、重合物を回収し、減圧乾燥する。139 gの重合物を得る。数平均分子量は約10,000である。

(例 2)

トリアリルイソシアヌレート225 g にジクミルパーオキシド10 g、トルエン527 gを加え、例1と同様にしてプレポリマーを得る。数平均分子量は約4,000である。

たとえば以上のようにして合成することのでき

るトリアリルイソシアヌレートまたはトリアリルシアヌレートのプレポリマーの数平均分子量は10,000以下とするのが好ましい。

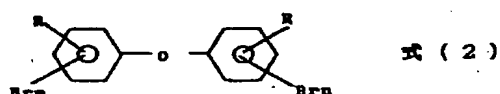
また、架橋性モノマーとしては、たとえば、①エステルアクリレート類、エポキシアクリレート類、ウレタンアクリレート類、エーテルアクリレート類、メラミンアクリレート類、アルキドアクリレート類、シリコンアクリレート類などのアクリレート類、②トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレートなどの多官能モノマー、③ビニルトルエン、エチルビニルベンゼン、スチレン、パラメチルスチレンなどの単官能モノマー、④多官能エポキシ類などが挙げられ、それぞれ、単独であるいは2種以上併せて用いることができる。このうち、トリアリルシアヌレートおよび/またはトリアリルイソシアヌレートが、ポリフェニレンオキシドと相溶性が良く、成膜性、架橋性、耐熱性および誘電特性を向上させるので好ましい。

このトリアリルシアヌレートとトリアリルイソシアヌレートとは、化学構造的には異性体の関係にあり、ほぼ同様の成膜性、相溶性、溶解性、反応性などを有するので、いずれか一方ずつまたは両方ともに同様に使用することができる。

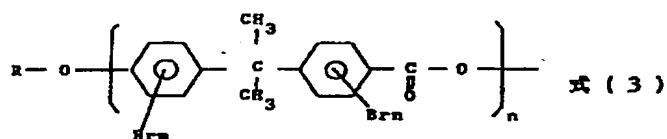
以上のような架橋性ポリマーおよび架橋性モノマーは、いずれか一方のみを用いるようにしてもよいし、併用するようにしてもよいが、併用するほうがより特性改善に効果がある。

この発明に使用する難燃剤としては、通常、難燃剤を難燃助剤と共に添加した後のポリフェニレンオキシド系樹脂組成物の比誘電率を4.0以下にでき、かつその難燃性をUL94難燃性試験法に基づく特性としてV-1あるいはV-0にできるものを使用するのが好ましい。

たとえば、つぎの式(2)を有する臭素化ジフェニルエーテル系

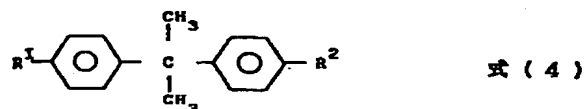


(式中、Rは水素、芳香族基または脂肪族基を表す。)、あるいは次の式(3)を有する臭素化ポリカーボネイト系、

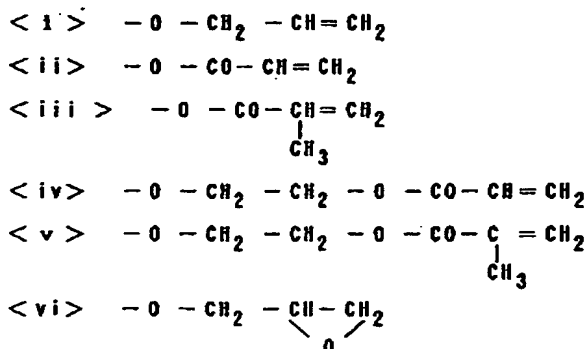


(式中、Rは水素、芳香族基または脂肪族基を表す。)

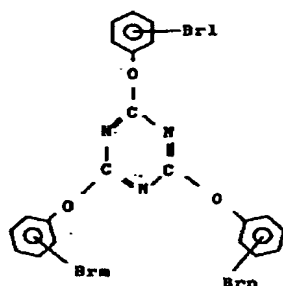
または、次の式(4)を有する臭素化ビスフェノール系、



(式中、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は、各々、水素、芳香族基または脂肪族基、もしくは次の式<1>~<vi>のいずれかで示される基を表わす。



さらには、次の式(5)を有する臭素化シアヌル酸系



式(5)

とをカップリング表面処理剤によって処理して樹脂組成物に配合することの特徴としている。

この際のカップリング表面処理剤としては、ビニル基、エポキシ基、アミノ基、アクリル基、メルカプト基等の有機官能基やアルキル基、あるいは加水分解可能基、たとえばメトキシ基、エトキシ基を有するカップリング剤、特にシラン系カップリング剤が好ましいものとして用いられる。エポキシシラン、アミノシラン、アクリロキシシラン、アルコキシシラン等がその例として示される。

これらのカップリング表面処理剤は、あらかじめ固形の燐燃剤、さらには燐燃助剤を処理した状態で樹脂組成物に配合使用するか、固形燐燃剤と別々に樹脂組成物に混入し、同時に処理するように配合使用するようにしてもよい。

以上のような架橋性ポリマーおよび/またはモノマー、カップリング表面処理剤によって処理した固形燐燃剤または燐燃剤と燐燃助剤をポリフェニレンオキシドに配合するに際しては、さらに開始剤を用いることができる。

(5) を使用することができる。

これらの燐燃剤は単独で使用してもよく、また併用しても良い。

この発明においては、必要に応じてこのような燐燃剤と共に燐燃助剤を併用し、これにより、燐燃化に相乗効果をもたらすこともできる。

燐燃助剤としては、例えば、酸化アンチモン(三酸化アンチモン、五酸化アンチモン)、酸化ジルコニウム等を用いることができる。

これらの燐燃助剤は単独で使用してもよく、また併用してもよい。これらの燐燃助剤は、単独または併用により燐燃剤として使用できる場合もある。

なお、酸化アンチモンを使用する場合には、有機溶媒に分散させて用いるのが取扱いを容易にするうえで好ましい。

この発明においては、これらの燐燃剤、すなわち、固形燐燃剤とポリフェニレンオキシド系樹脂との密着性を向上させ、樹脂成形品、すなわち積層板の耐熱性および電気絶縁性を良好なものとするため、固形の燐燃剤もしくは燐燃剤と燐燃助剤

開始剤としては、ポリフェニレンオキシド樹脂組成物を紫外線硬化型かまたは熱硬化型にするかにより以下の2通りのものを選ぶことができるが、これらに限定されることはない。

紫外線硬化型の光開始剤(すなわち、紫外線照射によりラジカルを発生するもの)としては、ベンゾイン、ベンジル、アリルジアゾニウムフロロほう酸塩、ベンジルメチルケタール、2,2-ジエトキシアセトフェノン、ベンゾイルイソブチルエーテル、p-tert-ブチルトリクロロアセトフェノン、ベンジル(o-エトキシカルボニル)、α-モノオキシム、ピアセチル、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、テトラメチルチウラムスルフィド、アゾビスイソブチロニトリルなどが使用できる。

また熱硬化型の開始剤(すなわち、熱によりラジカルを発生するもの)としては、ジクミルパーオキシド、tert-ブチルクミルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-

(tert-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、2、5-ジメチル-2、5-ジ-tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ビス(tert-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン〔1、4(または1、3)-ビス(tert-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼンともいう〕などの過酸化合物、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエドン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-クロロチオキサントン、メチルベンゾイルフォーマート、4、4-ビスジメチルアミノベンゾフェノン(ミヒラケトン)、ベンゾインメチルエーテル、メチル-o-ペイズイルベンゾエート、 $\alpha$ -アシロキシムエステル、日本油脂㈱のビスクリルなどを使用できる。

これらの開始剤は、それぞれ、単独でまたは2種以上併せて用いてもよい。

また、紫外線による開始剤と熱による開始剤とを併用してもかまわない。

さらに種々の無機充填剤を含有させることによって、その誘電率等の特性を変化させてもよい。このような無機充填剤としては、たとえば、二酸化チタン系セラミック、チタン酸バリウム系セラミック、チタン酸鉛系セラミック、チタン酸ストロンチウム系セラミック、チタン酸カルシウム系セラミック、ジルコニウム酸鉛系セラミックなどを単独または複数併せて使用することができる。

以上のようなこの発明の固形発熱剤をカップリング表面処理剤によって処理してなる発熱化ポリフェニレンオキサイド系樹脂組成物は、通常、溶剤に溶かして分散し、混合する、この場合、溶剤の使用量は、発熱化ポリフェニレンオキサイド系樹脂組成物の5～50重量%溶液(または、溶剤に対し、樹脂固形分量10～30重量%の範囲)となるようにするのが好ましい。溶剤としては、トリクロロエチレン、トリクロロエタン、クロロホルム、塩化メチレン、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、アセトン、四塩化炭素

以上のポリフェニレンオキサイド、架橋性のポリマーおよび/またはモノマー、表面処理した発熱剤または発熱剤と発熱助剤、さらには反応開始剤の配合割合は、通常、好適にはポリフェニレンオキサイド5～95重量%、架橋性ポリマー/モノマー1～95重量%、発熱剤1～90重量%、発熱助剤1～50重量%とする。カップリング表面処理剤は、0.5～15重量%程度の使用量とするのが好適である。また、このような配合に加えて含有させる反応開始剤の配合割合は、0～10重量%とするのが好ましい。

発熱剤の配合割合は、その発熱剤の発熱化能、発熱剤自体の比誘電率及びその発熱剤の添加後の樹脂組成物に必要とされる比誘電率の大きさや樹脂特性に応じて定める。

なお、この発明の発熱化ポリフェニレンオキサイド系樹脂組成物は以上のように、ポリフェニレンオキサイド、架橋性のポリマーおよび/またはモノマー、カップリング表面処理剤によって処理した発熱剤、発熱助剤、反応開始剤を含有するが、

などを使用でき、特にトリクロロエチレンが好ましい。これらはそれぞれ単独でまた2つ以上混合して用いることができる。

この発明の発熱化ポリフェニレンオキサイド系樹脂積層板は、固形発熱剤をカップリング表面処理してなる発熱化ポリフェニレンオキサイド系樹脂組成物からシートを形成し、またはこれを基材に含浸させてアリアレグを形成し、さらに必要によりそれらシート、アリアレグからコア材等を製造し、次いで、常法に従って他の基材、フィルム、アリアレグ、金属箔等とともに積層一体化することにより製造することができる。多層成形も同様とする。

発熱化ポリフェニレンオキサイド系樹脂組成物からシートを形成するに際しては、例えば、キャスト法を用いることができる。

キャスト法は、溶剤に混合している樹脂を流延または塗布等により薄層にした後その溶剤を除去することにより硬化物とする方法である。キャスト法によればコストがかかるカレン

グー法によらず、しかも低温で硬化物を得ることができる。このキャストリング法をより具体的に説明すると、溶剤に混合した状態の難燃化ポリフェニレンオキサイド系樹脂組成物を鏡面処理した鉄板またはキャストリング用キャリアーフィルムなどの上に、たとえば、5~700（好ましくは、5~500） $\mu\text{m}$ の厚みに流延（または、塗布）し、十分に乾燥させて溶剤を除去することによりシートを得るというものである。

キャストリング用キャリアーフィルムとしては、特に限定されるわけではないが、ポリエチレンテレフタレート（以下、「PET」と略す）フィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエステルフィルム、ポリイミドフィルムなど上記溶剤に不溶のものが好ましく、かつ、離型処理したものが好ましい。

乾燥は、風乾または熱風乾燥等により行う。その際の温度範囲は、上限を溶剤の沸点よりも低い、か、または、キャストリング用キャリアーフィルムの耐熱温度よりも低くすること（キャストリン

(7) グ用キャリアーフィルム上で乾燥を行う場合）が好ましい。

また下限は乾燥時間や処理性などによって決めるものとし、たとえば、トリクロロエチレンを溶剤とし、PETフィルムをキャストリング用キャリアーフィルムとして用いる場合には、室温から80℃までの範囲にするのが好ましい。なお、この範囲内で温度を高くすれば乾燥時間の短縮が可能となる。

固形難燃剤を表面処理してなるこの発明の難燃化ポリフェニレンオキサイド系樹脂組成物を基材に含浸させてプリプレグを製造するに際しては、一般に以下のような方法をとることができる。

すなわち、固形難燃剤表面処理してなる難燃化ポリフェニレンオキサイド系樹脂組成物の溶剤分散液中に基材を浸漬（ディッピング）するなどして、基材に難燃化ポリフェニレンオキサイド系樹脂組成物を含浸させ付着させる。そして乾燥などにより溶剤を除去するか、あるいは半硬化させてBステージにする。この場合の難燃剤表面処理・

難燃化ポリフェニレンオキサイド系樹脂組成物の含浸量は、特に限定しないが、30~80重量%とするのが好ましい。基材は、ガラスクロス、アラミドクロス、ポリエステルクロス、ナイロンクロス等樹脂含浸可能なクロス状物、それらの材質からなるマット状物および／または不織布などの繊維状物、クラフト紙、リスター紙などの紙などを用いることができ、これらに限定されない。

この発明の金属箔積層板を形成する場合に用いる回路形成用の金属箔としては、通常配線板に用いるものを広く使用することができる。たとえば、銅箔、アルミニウム箔等の金属箔を用いることができる。この場合、金属箔は、接着表面が平滑でかつ導電性の良いものが、プリント配線板特性を良好にする上で好ましい。

このような金属箔は、サブトラクティブ法等により所望の導体を形成することができる。また、蒸着やアディティブ法（フルアディティブ法、セミアディティブ法）などにより所望の導体（回路、電極など）として形成してもよい。

難燃化ポリフェニレンオキサイド系樹脂組成物から製造したコア材、シート、プリプレグを用いて積層板を製造する方法としては、たとえば以下のような方法を用いることができる。

すなわち、適度に乾燥させた上記のシートおよび／またはプリプレグを所定の設計厚みとなるように所定枚組み合わせ、必要に応じて配線用導層等の金属箔も組み合わせて積層し、加熱圧縮するなどして樹脂を熔融させて、シート同士、シートとプリプレグあるいはコア材、プリプレグ同士、シートと金属箔、プリプレグと金属箔を互いに接着させて積層体とする。この融着により強固な接着が得られるが、このときの加熱で反応開始剤による架橋反応が生じるようにすれば、いっそう強固な接着が得られる。そのような、架橋反応は紫外線照射などの光架橋、熱架橋、放射線照射による架橋等により行う。なお、このような接着は接着剤を併用して行ってもよい。

ここで、シート、プリプレグ、コア材を併用する場合の組み合わせであるが、特に限定しないが、



上下対称の組み合わせにすることが成形後、二次加工（エッチング等）後のそり防止という点から好ましい。また、金属箔との接着界面にはシートがくるように組み合わせたほうが接着力を向上させることができるので好ましい。

加熱圧縮の際の温度は、金属箔とフィルムあるいはプリプレグの組合せ等によるが、たとえば、金属箔とシートの接着は、シートの熱融着性を利用できるので、積層圧縮温度はシートのガラス転移点以上で、だいたい160～300℃ぐらいの範囲にするのが好ましい。

また、この発明の難燃剤表面処理・難燃化ポリフェニレンオキサイド系樹脂組成物を乾燥器の中に入れて加熱するなどにより架橋する場合、架橋反応は、使用する開始剤の反応温度等に依存するので、加熱温度及び加熱時間は開始剤の種類に応じて選ぶ。たとえば、温度150～300℃、時間10～60分間程度である。

圧縮は、シート同士、シートとプリプレグ、プリプレグ同士、金属箔とシート、金属箔とプリプレグなどの接合、積層板の厚み調整のために行うので圧縮条件は必要に応じて選択する。

たとえば、圧力30～80kg/cm<sup>2</sup>程度とすることができる。

以上のような加熱圧縮は、あらかじめ前記フィルムおよび／またはプリプレグを所定枚加熱積層成形しておき、これの片面あるいは両面に金属箔を重ね合わせて、再び加熱圧縮するようにしても良い。

#### （作用）

この発明の難燃化ポリフェニレンオキサイド系樹脂組成物は、固形難燃剤をシランカップリング剤等によってカップリング表面処理することにより、難燃剤と樹脂と密着性を向上させ、難燃性とともによりフェニレンオキサイド系樹脂組成物の優れた耐熱性および電気絶縁性を発揮する。

従って、この発明の難燃化ポリフェニレンオキサイド系樹脂組成物を使用した積層板は、高精度加工が容易であり、高速信号処理に適し、高密度多層化をも実現できる。

次に実施例を示し、この発明の難燃化ポリフェニレンオキサイド系樹脂組成物及びそれを用いたこの発明の金属箔積層板についてさらに説明する。

#### （実施例）

##### 実施例1

##### 減圧装置付反応器に

- ・ ポリフェニレンオキサイド 300 g  
(GE PPO)
- ・ スチレンブタジエンコポリマー 350 g  
(旭化成工業㈱：ソルブレンT406)
- ・ トリアリルイソシアヌレート 40 g  
(日本化成㈱：TAIC)
- ・ ジクミルバーオキサイド 20 g  
(日本油脂：パークミルD)
- ・ トリクロロエチレン 1000 g  
(東亜合成化学：トリクレン)

の混合物とともに、難燃剤としてのペンタブロモジフェニルエーテル（第一工業製薬、SR-250）を、表面処理剤シランカップリング化合物（東芝シリコン、TSL 8173）と一緒に添加

混合し、均一となるまで充分に攪拌して、脱泡後に難燃化ポリフェニレンオキサイド系樹脂組成物を得る。

この樹脂組成物ワニスを樹脂量が50%となるようにガラスクロス基材（日東紡：WE 116E）に含浸し、80℃で30分間乾燥してプリプレグシートを製造する。

このシート4枚を上下の銅箔と重ね合わせ、180℃、30kg/cm<sup>2</sup>の条件で90分間圧縮して積層一体化し、両面銅箔積層板を得る。この積層板について、難燃性、耐熱性、および電気絶縁性について評価した。

その結果を表1に示した。

後述の比較例との対比からも明らかなように、固形難燃剤をカップリング表面処理してワニスに配合するこの発明の樹脂組成物およびこれを用いた積層板の場合には、難燃性とともにより、耐熱性、電気絶縁性にも優れていることがわかる。

##### 実施例2～5

難燃化ポリフェニレンオキサイド系樹脂組成物

(9)

の配合を表1のようにし、同様にして4種類の樹脂組成物を製造した。また、その樹脂組成物を用いて同様に両面銅箔積層板を作製した。

得られた積層板の物性を、難燃性、耐熱性、および電気絶縁性について評価した。その結果を表1に示した。いずれの特性も優れていた。

#### 比較例1～2

ポリフェニレンオキサイド系樹脂組成物に難燃剤を配合しない場合と、表面処理しない難燃剤を配合した場合とについて、樹脂組成物を製造し、このワニスを用いて実施例1と同様にして積層板を得た。その配合は表1に示した。また、その樹脂組成物を用いた積層板について、その物性を測定した。難燃性、電気絶縁性ともに劣り、プリント配線板特性としては満足できるものではなかった。

表 1

試験No.	実 施 例					比 較 例	
	1	2	3	4	5	1	2
難 燃 剤	SR-250	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TSL 8173 であらかじめ 処理した SR-250	SR-250	SR-250 (50g) Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50g)	0	SR-250
カップリング 表面処理剤	TSL 8173	TSL 8173		TSL 8331	TSL 8331	0	0
難燃性 a)	94V-0	94V-1	94V-0	94V-0	94V-0	燃 焼	94V-0
耐熱性 b)	120<	120<	≒60	≒60	≒60	120<	120<
電気絶縁性 (Ω)	10 <sup>10</sup>	10 <sup>10</sup>	10 <sup>10</sup>	10 <sup>10</sup>	10 <sup>10</sup>	10 <sup>9</sup>	10 <sup>8</sup>

(注) SR-250 (第一工業製薬)

TSL8173 (東芝シリコン) メトキシシランカップリング剤

TSL8331 (東芝シリコン) アミノシランカップリング剤

a) 難燃性の評価 UL法に従う。

b) 耐熱性の評価 半田(260℃)に絶えうる時間(秒)。

## (発明の効果)

この発明により、以上詳しく説明した通り、難燃剤と樹脂との密着性は向上し、難燃性ととも、耐熱性および電気絶縁性の良好なポリフェニレンオキサイド系樹脂含浸、もしくは樹脂シートを用いた高性能な積層板を実現することが可能となる。

代理人 弁理士 西 澤 利 夫